

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 17/02

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 25 40 257 C 3

11

Patentschrift 25 40 257

21

Aktenzeichen: P 25 40 257.7-42

22

Anmeldetag: 10. 9. 75

43

Offenlegungstag: 28. 4. 77

44

Bekanntmachungstag: 2. 6. 77

45

Ausgabetag: 12. 1. 78

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan

73

Patentiert für:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

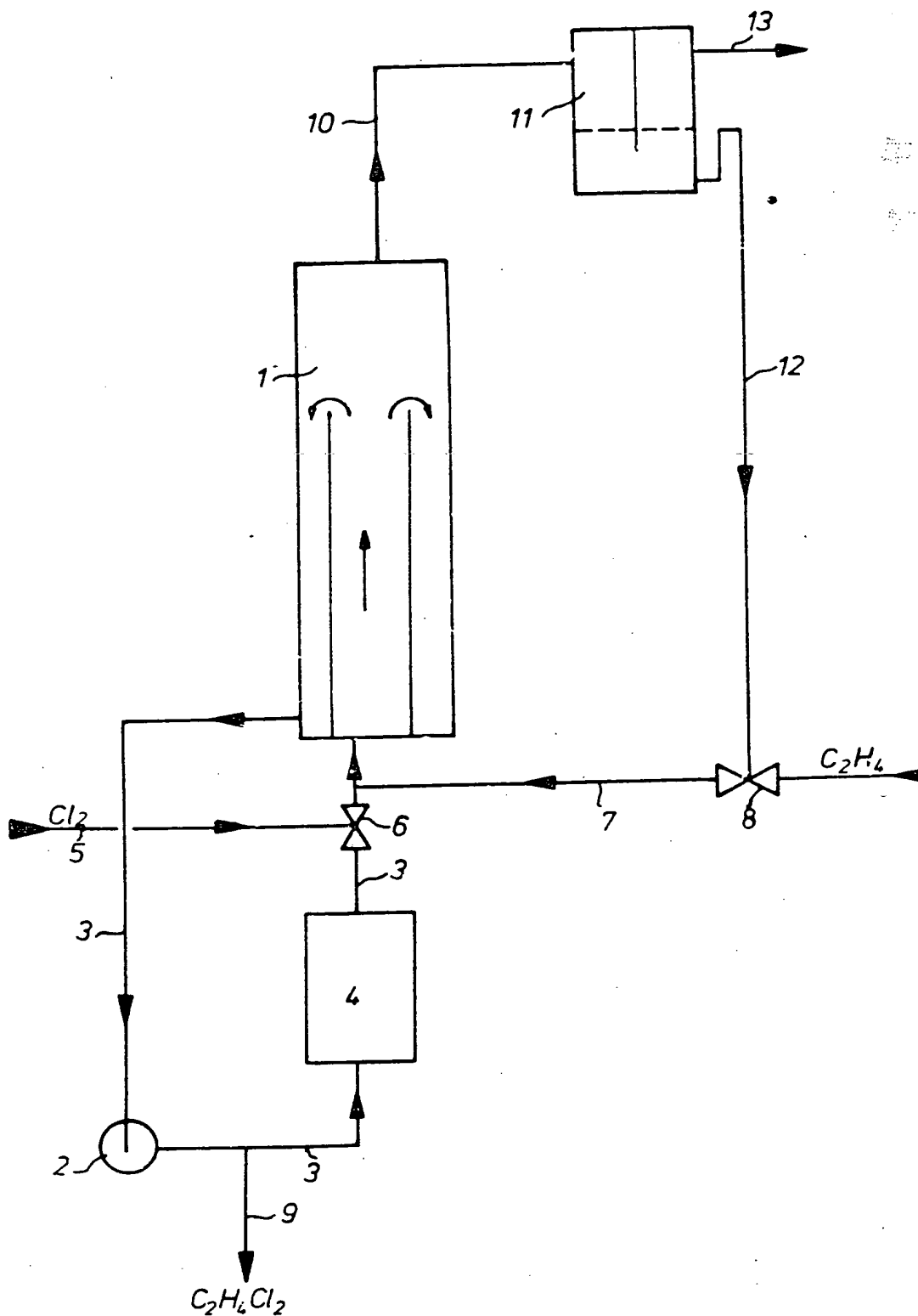
Erfinder:

Opitz, Wolfgang, Dr.; Hennen, Hans; 5030 Hürth

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
Nichts ermittelt

DE 25 40 257 C 3



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan durch Umsetzung von Äthylen mit technisch reinem, inertgashaltigem Chlor in einem organischen Lösemittel in der Flüssigphase bei Temperaturen von 20 bis 60°C in Gegenwart eines im Lösemittel gelösten Chlorierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem zylindrischen Reaktor vorgenommen wird, dessen Höhe mindestens das Dreifache des Durchmessers beträgt und worin die Umlaufgeschwindigkeit des im Kreislauf geführten Reaktionsgemisches, berechnet als Verhältnis der Volumenmenge des je Sekunde umgepumpten Reaktionsgemisches zur Flüssigkeitsoberfläche, 0,06 bis 0,12 m/s beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die scheinbare Verweilzeit des eingesetzten Äthylens im Reaktor, berechnet als Verhältnis des Reaktorvolumens zur je Sekunde eingeleiteten Volumenmenge Äthylen, 10 bis 100 Sekunden, vorzugsweise 35 bis 65 Sekunden, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus dem Reaktor entweichende Abgas, welches neben den inerten Gasen partialdruckmäßig mitgerissenes 1,2-Dichloräthan sowie unumgesetztes Äthylen und Chlor enthält, bei Drucken von 1 bis 2 bar, auf +5 bis -19°C kühlt und das aus 1,2-Dichloräthan, Äthylen und Chlor bestehende Kondensat, vorzugsweise in Mischung mit frischem Äthylen, in den Reaktor zurückführt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan durch Umsetzung von Äthylen mit technisch reinem, inertgashaltigem Chlor in einem organischen Lösemittel in der Flüssigphase bei Temperaturen von 20 bis 60°C in Gegenwart eines im Lösemittel gelösten Chlorierungskatalysators.

Derartige Verfahren sind z. B. aus DT-OS 16 18 273 und 22 53 720, DT-AS 11 57 592, 15 68 298, 16 68 850 und 17 68 367 sowie DT-PS 15 43 108 bekannt. Dabei wird als organisches Lösemittel bevorzugt das herzustellende 1,2-Dichloräthan selbst eingesetzt. Doch lassen sich auch andere Chlorkohlenwasserstoffe — auch im Rahmen vorliegender Erfindung — mit Vorteil verwenden. Als Chlorierungskatalysator bzw. Chlorüberträger hat sich Eisen(III)-chlorid am besten bewährt. Doch sind auch Kupfer(II)-chlorid, Wismut(III)-chlorid, Tellur(IV)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid beschrieben und im Rahmen vorliegender Erfindung verwendbar.

Da die Umsetzung von Äthylen und Chlor bei den niedrigen Reaktionstemperaturen in flüssiger Phase stattfindet, treten beide Reaktionspartner erst in gelöstem Zustand in Reaktion. Da Chlor sich bedeutend besser in Dichloräthan löst als Äthylen, wurde beschrieben, das Äthylen in vorgeschalteten Türmen zu lösen oder in verschiedenen Etagen in den Reaktor einzubringen. Das Problem, Äthylen vermehrt in Lösung zu bringen, wurde dadurch jedoch nicht befriedigend gelöst, da andererseits ja die besonders in technisch reinem Chlor befindlichen Verunreinigungen an Inertgasen (z. B. N₂, O₂, CO₂, H₂) in der

Kreislaufflüssigkeit nicht gelöst oder mitgerissen, sondern als Abgas ausgeschleust werden sollen. Eine weitere Schwierigkeit liegt bisher darin, daß zusammen mit den genannten, unter den Reaktionsbedingungen inertem, gasförmigen Verunreinigungen partialdruckmäßig auch Chlor und Äthylen im Abgas entweichen. Dies sollte durch einen nachgeschalteten Reaktor vermieden werden, was aber auch nicht befriedigte.

Überraschenderweise gelingt es nun erfindungsgemäß, die aufgezeigten Nachteile zu vermeiden, wenn die eingangs genannte Umsetzung in einem zylindrischen Reaktor vorgenommen wird, dessen Höhe mindestens das Dreifache des Durchmessers beträgt und worin die Umlaufgeschwindigkeit des im Kreislauf geführten Reaktionsgemisches, berechnet als Verhältnis der Volumenmenge des je Sekunde umgepumpten Reaktionsgemisches zur Flüssigkeitsoberfläche, 0,06 bis 0,12 m/s beträgt.

Unter Flüssigkeitsoberfläche ist hierbei die Querschnittsfläche des zylindrischen Reaktors zu verstehen.

Das Verfahren der Erfindung kann weiterhin bevorzugt dadurch gekennzeichnet sein, daß

a) die scheinbare Verweilzeit des eingesetzten Äthylens im Reaktor, berechnet als Verhältnis des Reaktorvolumens zur je Sekunde eingeleiteten Volumenmenge Äthylen, 10 bis 100 Sekunden, vorzugsweise 35 bis 65 Sekunden, beträgt;

b) man das aus dem Reaktor entweichende Abgas, welches neben den inerten Gasen partialdruckmäßig mitgerissenes 1,2-Dichloräthan sowie unumgesetztes Äthylen und Chlor enthält, bei Drucken von 1 bis 2 bar, auf +5 bis -19°C kühlt und das aus 1,2-Dichloräthan, Äthylen und Chlor bestehende Kondensat, vorzugsweise in Mischung mit frischem Äthylen, in den Reaktor zurückführt.

Wegen der geringen Löslichkeit des Äthylens im organischen Lösemittel, vorzugsweise 1,2-Dichloräthan, muß technisch die Möglichkeit einer ausreichenden Verweilzeit und gleichmäßigen Verteilung des gasförmigen Äthylens im Reaktor gegeben sein. Dies bedeutet, daß die Reaktionsstrecke lang und somit der Reaktor möglichst hoch sein soll. Weiterhin darf die Umlaufgeschwindigkeit der zur raschen Abführung der Reaktionswärme notwendigen Kreislaufflüssigkeit nicht zu groß sein, damit die mit dem technisch reinen Chlor und ggf. auch mit dem Äthylen laufend zugeführten Inertgase im Flüssigkeitsstrom nicht mitgerissen, sondern möglichst bald als Abgas ausgeschleust werden. Sofern erfindungsgemäß die Reaktorhöhe mindestens das Dreifache des Reaktordurchmessers und die Umlaufgeschwindigkeit der Kreislaufflüssigkeit 0,06 bis 0,12 m/s betragen, können die inertesten Gasblasen im Reaktor gerade noch aufsteigen und als Abgas entweichen.

Das Verfahren der Erfindung sei nunmehr an Hand eines Beispiels unter Zugrundelegung eines Fließschemas näher erläutert.

Beispiel

Die Vorrichtung umfaßt einen zylindrischen Reaktor 1 von 27,4 m³ Inhalt, dessen Durchmesser 220 cm und dessen Höhe 720 cm betragen. Die Höhe mißt demnach das 3,27fache des Durchmessers. 1200 m³/h 1,2-Dichloräthan mit 250 ppm Eisen(III)-chlorid als Chlorierungskatalysator werden als Lösemittel mit Hilfe der Pumpe 2 im Kreislauf durch den Reaktor 1, die Kreislaufleitung 3 und den Wärmeaustauscher 4 geführt. 2000 Nm³/h gasförmiges Chlor mit einem Inertgasanteil von 2,5

Vol.-% werden über Leitung 5 und Düse 6 und 1952 Nm³/h Äthylen werden über Leitung 7 und Düse 8 in die Kreislaufleitung 3 kurz vor deren Wiedereintritt in den Reaktor 1 zugeführt. Die Düsen 6 und 8 arbeiten nach dem Prinzip des Venturirohrs. Die Temperatur im Reaktor 1 wird auf 40–50°C gehalten. Die scheinbare Verweilzeit des eingesetzten Äthylens im Reaktor 1 errechnet sich zu 50 Sekunden, die Umlaufgeschwindigkeit des im Kreislauf 1–4 geführten Reaktionsgemischs zu 0,088 m/s. Im Wärmeaustauscher 4 wird die entstehende Reaktionswärme abgeführt. Das entstehende 1,2-Dichloräthan (8658 kg/h = 6926,4 l/h) wird über Leitung 9 abgezogen. Es enthält 250 ppm FeCl₃, 390 ppm HCl, 30 ppm Chlor und <20 ppm Äthylen und kann einer üblichen Wäsche, Trocknung und Destillation zugeführt werden.

Die Abgase verlassen den Reaktor 1 über Leitung 10 und werden im Kühler 11 mit Kühlsole von –5°C bei 1,5 bar auf +1 bis +2°C gekühlt. Hierbei kondensieren 50 Liter/h 1,2-Dichloräthan mit darin gelöstem Chlor und Äthylen aus und werden über Leitung 12 und Düse 8 dem Reaktor 1 erneut zugeführt, während 50 Nm³/h inerte Gase (N₂, O₂, CO₂, H₂) mit 2–3 Vol.-% Äthylen und <50 ppm Chlor über Leitung 13 abgezogen werden.

Bei 50 Nm³/h Abgas beträgt der auf Äthylen bezogene Ausbeuteverlust durch die Abgase 0,07%. Der Anfall an Nebenprodukten, z. B. Äthylchlorid und 1,1,2-Trichloräthan, sowie an Polymerisat erreicht insgesamt 0,7%, bezogen auf eingesetztes Äthylen. So errechnet sich eine Gesamtausbeute an 1,2-Dichloräthan in Form des Rohproduktes von 99,2% d. Th.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen